This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(1) Veröffentlichungsnummer:

0026875

12	EUROPÄISCHE	PATENTANMELDUNG
----	-------------	------------------------

- Anmeldenummer: 80105720.9
- Anmeldetag: 24.09.80

(a) Int. Cl.³: C 08 F 20/12, C 09 D 3/80, C 08 F 2/06

Priorität: 03.10.79 DE 2940042

- Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, -Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67, D-4000 Düsseldorf 1 (DE)
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.04.81 Patentblatt 81/15
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
- Erfinder: Eschwey, Helmut, Dr., Landrat-Ackermann-Strasse 28 D-6120 Michelstadt-Odenwald (DE) Erfinder: Wegemund, Bernd, Dr., Händelweg 3, D-5657 Haan/Rhid. (DE) Erfinder: Gress, Wolfgang, Westfalenweg 247, -D-5600 Wuppertal-Elberfeld (DE)

4

- Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Acryl- u. (Meth)-acrylsäureestern sowie deren Verwendung.
- Als Lösungsmittel für die Polymerisation von (Meth)acrylsäureestern werden hochsiedende Alkohole mit 8 bis 40 (10 bis 36) C-Atomen und 1 bis 6 (1 bis 4) Hydroxylgruppen verwendet, zum Beispiel Guerbetalkohole, Fettalkohol (C_{6.8}), Bis(hydroxymethyl)octadecanol (C₂₀). Hydroxymethyloctadecanol (C19). Der Gesamtansatz enthält neben dem Lösungsmittel 15 bis 85 (30 bis 75) Gewichtsprozent an polymerisierbarer Substanz. Die anfallenden Produkte werden unter anderem als Lackhilfsmittel, vum Beispiel für Polyurethan- oder Epoxidlacke, Acrylatund Alkydharze oder PVC-Lacke, zur Verbesserung der Verlaufseigenschaft von Lacken eingesetzt.

Es ist kein negativer Einfluß der Lösungsmittel auf fertigen Überzügen festzustellen. Die Lösungsmittel werden zum Teil als Reaktivverdünner in den Lackfilm eingebaut.

ACTORUM AG

BNSDOCID: <EP___0026875A2_I_>

0026875 HENKEL KGa/ ZR-FE/Patente Dr.Sch0e/Br

Patentanmeldung

D 6062 EP

"Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Acrylund Methacrylsäureestern, sowie deren Verwendung"

Es ist seit langem bekannt, aus (Meth)acrylsäureester von verschiedenen Alkoholen, sowohl im Block wie auch in Lösungsmitteln Polymerisate herzustellen. Bei letzterer 5 Methode kann man beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Xylol oder Mineralöle, sowie Lösungsmittel mit funktionellen Gruppen, wie Butanol, Cyclohexanon, Nitrobutan, Essigsäure und dergleichen verwenden. Die Polymerisate können dann direkt aus den Lösungsmitteln 10 isoliert werden oder aber als Lösung beispielsweise als Hilfsmittel bei der Herstellung von Epoxidharz-, Polyurethan-, Chlorkautschuk-, PVC- und Nitrocelluloselacken verwendet werden. Sie können häufig auftretende Verlaufsstörungen und Oberflächenfehler, wie Kanten-15 flucht, Apfelsinenschaleneffekt und Eierschaleneffekt. oder Kraterbildung vermindern. Die Ergebnisse sind im allgemeinen zufriedenstellend, jedoch wird nicht in allen Fällen der gewünschte Effekt in ausreichendem 20 Maß erreicht, insbesondere dann wenn man in Mineralölen oder Estern polymerisiert hat und die Polymerisate ohne Zwischenisolierung verwendet. Außerdem sind Mineralöle und Fettsäureester als Begleitstoffe in Lackadditiven im Grunde unerwünscht, da sie nach der Trocknung der Lacke im Film verbleiben und häufig unverträglich sind. 25 Durch Aufschwimmen, Bildung von Fischaugen und dergleichen können sie zu Verlaufstörungen Anlaß geben. Werden die Acrylate in Mineralölen hergestellt, so



fallen häufig hochviskose und unter Umständen teilweise Gelteilchen enthaltende Produkte an, die schwer zu handhaben sind und eine unerwünscht breite, undefinierte Molekulargewichtsverteilung aufweisen.

- Es bestand daher die Aufgabe, solche Verlaufsmittel auf Basis von Polyacrylaten zu entwickeln, die aufgrund des Lösungsmittels keinen negativen Einfluß auf den fertigen Überzug haben. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, solche Lösungsmittel zu finden,
- in denen die polymerisierbaren Acrylate beziehungsweise Methacrylate auch in einer Konzentration oberhalb von 30, insbesondere 40 % noch ohne weiteres handhabbar und aufgrund einer gleichmäßigen Temperaturführung in technischem Maßstabe reproduzierbar polymerisierbar sind.
- 15 Gegebenenfalls sollten die Lösungsmittel als Reaktivverdünner wirken, um so in den Lackfilm selbst eingebaut
 zu werden. So können zum Beispiel Epoxyverbindungen als
 Reaktivverdünner in Epoxylacken fungieren.
- Das neue Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten auf
 Basis von (Meth)acrylsäureester ist nun dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die Polymerisation hochsiedende Alkohole mit 8 bis 60, insbesondere 10 bis 36 Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Hydroxylgruppen verwendet. Der gesamte
 Ansatz soll neben den hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln 15 bis 85 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 75
 Gewichtsprozent, bezogen auf den Gesamtansatz an polymerisierbarer Substanz enthalten.
- Als Lösungsmittel für die Polymerisation kommen demnach 30 Alkohole in Frage, wie beispielsweise n-Octanol oder



auch die anderen isomeren Octanole. Weiterhin sind von praktischer Bedeutung Ethylhexylalkohol oder isomere Dimethyloctanole. Alle geeigneten Alkohole sollen einen Siedepunkt von oberhalb 160° vorzugsweise oberhalb von 200° aufweisen. Eine Gruppe von günstig einzusetzenden Alkoholen sind die sogenannten Fettalkohole mit etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Außerdem sind geeignete Alkohole, die durch Guerbetisierung entstandenen Monoalkohole mit 12 bis 36 Kohlenstoffatomen. Geeignete 10 Diole sind beispielsweise auch durch Hydrolyse aus aliphatischen Epoxidverbindungen erhältlich, wobei die Epoxidgruppe sowohl innenständig wie endständig sein kann. Geeignet sind demnach beispielsweise Dodecyldecandiol oder auch Octadecyldecandiol. Bei geeigneter Länge 15 der Kohlenstoffkette können selbstverständlich auch mehr als 1 zu 6 OH-Gruppen im Molekül geeignet sein. Derartige mehr als 2 OH-gruppenhaltige Substanzen sind durch Hydrolyse aus aliphatischen Epoxiden, ausgehend von 2 bis 3 Epoxidgruppen im Molekül, erhältlich. Ferner 20 stellt eine weitere Gruppe von geeigneten aliphatischen Hydroxylverbindungen, die durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und anschließender Hydrierung aus ungesättigten und unter Umständen mehrfach ungesättigten Fettalkoholen erhältlich sind. Es handelt sich hier um primäre Alkanole wie etwa Bis(hydroxymethyl)-octadecanol oder Hydroxy-25 methyloctadecanol. Weiterhin verwendbar sind die durch Hydrierung aus verzweigten Fettsäuren mit etwa 9 bis 18 Kohlenstoffatomen beziehungsweise deren Estern herstellbaren synthetischen Alkohole geeignet. Durch Kombination von Alkoholen der vorstehend genannten Art kann unter Umständen eine besonders günstige spezifische Polymerisation erhalten werden.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise durch Radikalbildner ausgelöst. Abgesehen von dem Einwirken energiereicher Strahlung ist die Auslösung mit in Radikale
zerfallenden Verbindungen, wie Peroxiden, Hydroperoxiden
oder Azoverbindungen üblich. In diesem Falle kommen beispielsweise in Frage Benzoylperoxid, Azobisisosäurebutterdinitril oder aber Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid,
Butylhydroperoxid und dergleichen mehr. Zur Steuerung
der Reaktion ist es auch möglich, übliche Regler zuzusetzen.

Neben den wesentlichen Acrylsäureestern beziehungsweise Methacrylsäureestern, die in der Alkoholkomponente 1 bis 16, insbesondere 2 bis 10 Kohlenstoffatome enthalten, wie etwa Methacrylsäureoctylester, Acrylsäureethylhexylester, Methacrylsäureethylester, Acrylsäure-15 octylester, Methacrylsäuredodecylester und dergleichen mehr, können auch weitere Comonomere bis zu einer Menge von etwa 5 bis 15 % an der Polymerisation teilnehmen. Es handelt sich hier bei diesem zur Modifizierung geeigneten Monomeren in der Regel auch um Acrylsäure-20 verbindungen beispielsweise Acrylamid oder am Stickstoff substituiertes Acrylamid, wie N-Methylmethacrylamid, n-Butylacrylamid oder auch Acrylnitril, Vinylidenchlorid, Styrol, Methylstyrol oder auch um Butadien oder Methylbutadien. 25

Wenn es auch möglich ist, in üblicherweise die Polymerisate durch Ausfällen selbst zu isolieren, hat es sich als günstig erwiesen, die hergestellten Mischpolymerisate direkt als Lackhilfsmittel einzusetzen. Sie bewirken eine überraschend gute Verbesserung der Verlaufseigenschaft des damit versetzten Lacks und eignen sich in

Konzentrationen von 0,2 bis 5%, bezogen auf das gesamte Lacksystem. Sie sind einsetzbar beispielsweise in Reaktivsystemen aus zwei Komponenten, wie Polyurethan-lacken oder Epoxidlacken. Ferner zeigen sie auch in lufttrockenen Lacken beispielsweise auf Basis von Alkydharzen, Acrylatharzen oder PVC-Lacken eine gute Wirkung.



Beispiel 1

5

20

Herstellung der Mischpolymerisate

In einer 100-1-V4A-Stahlapparatur mit Ankerrührer und Außenkühlung (Kühlwasser 15°C) werden 20 kg Lösungsmittel vorgelegt, unter Stickstoff-Atmosphäre auf 90°C aufgeheizt und unter Rühren eine Mischung aus 55,6 kg Ethylhexylacrylat, 4,4 kg Ethylacrylat, 20 kg Lösungsmittel und 0,2 kg Benzoylperoxid innerhalb 2,5 Stunden zugetropft. Bei Temperaturanstieg >92°C wird gekühlt.

- 10 Je nach Art des Lösungsmittels beobachtet man
 - a) einen konstanten Temperaturverlauf zwischen 80 und 90°C oder
- b) Temperaturanstiege auf T > 100°C bis zu 160°C.

 Im Falle b) resultieren zum Teil partiell vernetzte Produkte mit unerwünscht breiter Molekulargewichtsverteilung.

In Tabelle 1 sind verschiedene Lösungsmittel und der entsprechende Polymerisationsverlauf dargestellt. Bei den Beispielen 1 bis 8 handelt es sich um erfindungsgemäße Polyacrylat-Lösungsmittel-Gemische. In der Tabelle 2 sind die Vergleichsversuche a, b, c wiedergegeben.



Tabelle 1

	Beispiel	Lösungsmittel	Temperatur- intervall
	1	Guebertalkohol C 16	80 - 82
5	2	" C 20	80 - 85
	3	" C 16/ 12	80 - 83
	4	" C 12	80 - 83
	5	" C 8 / 10	80 - 82
	. 6	Fettalkohol C 8 / 10	80 - 83
10	7	Bis(hydroxymethyl)octadeca- nol(C ₂₀)	80 (konst.)
	8	Hydroxymethyloctadecanol (C19)	80 (konst.)

•		Tabelle 2	-
	Vergleich	Lösungsmittel	Temperatur-
15			interval1
	a)	Lackbenzin 140/200°C	80 - 125°C
	b)	Isopaffine 200/240°C	80 - 120°C
	c)	Ester von Trimethylolpropan	80 - 150°C
		mit Fettsaure C6 - C8	

20 Beispiel 2

Herstellung von Lacküberzügen

Die Lacke besitzen die folgende Zusammensetzung:

A Lösemittelfreier Epoxylack

Mahlansatz (500 g Komponente 1)

300,0 g Epoxidharz (Epoxidwert 0,52)

12,0 g hydriertes Ricinusöl

63,0 g Bariumsulfat



40,0 g Titandioxid

.75,0 g Talkum

10,0 g Eisenoxidgelb

Mahlansatz (500 g Komponente 2)

300,0 g handelsübliches Imidazolingruppen enthaltendes Polyaminoamid aus dimerisierten Fettsäuren und techn. Polyaminen (Aminzahl 190)

40,0 g Titandioxid

30,0 g Chromgelb

130,0 g Bariumsulfat

Die Mahlansätze wurden auf einem Dreiwalzenstuhl abgerieben. Das erfindungsgemäße Produkt wurde der Komponente 1 hinzugefügt. (Ebenso besteht die Möglichkeit, das Produkt den vereinigten Mahlansätzen zuzugeben.)

B Polyurethanlack

Mahlansatz (600 g Komponente 1)

400,0 g verzweigter hydroxylgruppenhaltiger Polyester (OH-Gehalt = circa 8 Gew.-%), 50 %ig in Verdünnung +

100,0 g Titandioxid

100,0 g Chromoxidgrün

Der Mahlansatz wurde auf einem Dreiwalzenstuhl abgerieben.

Die Auflacklösung (160 g) bestand aus 159,0 g Verdünnung † 1,0 g Zinkoctoat (8 % Zn)

5

10

15



Die Komponente 2 bestand aus

240,0 g eines polyfunktionellen, aliphatischen Isocyanat, 75 % ig in Ethylenglycolmono-ethyletheracetat /Xylol 1:1 (NCO-Gehalt 16,5 Gew.-%)

Die Verdünnung hatte folgende Zusammensetzung: 30,0 g Methylethylketon, 10,0 g Butylacetat, 30,0 g Ethylenglycolmonoethyletheracetat, 10,0 g Toluol.

Das erfindungsgemiße Produkt wurde der Lacklösung mit der Auflacklösung zugegeben. (In anderen Herstellungsphasen ist dies aber auch möglich.)

Beispiel 3

5

Die Oberzüge wurden so hergestellt, daß mit einer 60 mm breiten Rakel bei einem Abstand von 100 u der lösungsmittelfreie Epoxidharzlack A auf doppelt dekapierte
Tiefziehbleche (70 x 300 x 100 mm) sowie auf entsprechend große Glasplatten appliziert wurde. Bei dem lösungsmittelhaltigen Polyurethanlack betrug der Abstand 200 u.
Nach achttägier Lagerung unter Normalbedingungen wurden
die folgenden Prüfungen durchgeführt:

- 1. Glanz (20° Reflektometerwert nach DIN 67530)
- 2. Pendelhärte (DIN 53517)
- 3. Verlauf (visuelle Beurteilung)
- A) Bei dem lösungsmittelfreien Epoxidharz wurde bei der visuellen Beurteilung in allen Fällen ein guter Verlauf beobachtet. Die Pendelhärte war zufriedenstellend und lag bei Werten zwischen 183 bis 186.

 Der Glanz lag bei Werten zwischen 90 und 95. In allen Fällen erfolgte eine Zugabe von 0,5 Gew.-%

 Polymerisatlösung bezogen auf die gesamte Lackmischung.

©₹**Ø ©**...



Vergleichsversuch mit Epoxidharzüberzug.

Ohne den Zusatz eines Verlaufsmittels wurde starke Apfelsinenschalenstruktur beobachtet. Der Glanz betrug nur 69 %. Wurde stattdessen ein Polymerisat gemäß Vergleich a) und b) nach Tabelle 2 in einer Menge von 0,5 Gew.-% zugesetzt, wurde ebenfalls starke Apfelsinenstruktur beobachtet. Wenn stattdessen 0,5 Gew.-% des Esters von Fettsäure mit Trimethylolpropan (Vergleich c, Tabelle 2) verwendet wurde, war die Apfelsinenschalenstruktur mäßiger aber deutlich ausgeprägt. Teilweise wurden hier sogenannte Fischaugen beobachtet.

- B) Bei lösungsmittelhaltigen Polyurethanüberzügen wurde bei einem Zusatz von 0,2 % Hilfsmittel nach acht Tagen ein glatter Verlauf beobachtet. Nur an vereinzelten Stellen konnte eine geringe Apfelsinenschalenstruktur festgestellt werden. Die Pendelhärte bewegte sich zwischen 200 und 225. Der Glanz lag zwischen 82 und 93 %.
- Zum Vergleich wurde ein Überzug ohne jeden weiteren Zusatz hergestellt. Hier wurde starke Kraterbildung beobachtet. In drei weiteren Vergleichsversuchen wurde O,2 Gew.-% der Substanzen nach a) und b), Tabelle 2 eingesetzt. In diesem Falle wurde ein deutlicher Apfelsinenschaleneffekt beobachtet. Wurde stattdessen O,2 Gew.-% des Fettsäureesters von Trimethylolpropan eingesetzt, so wurde Kraterbildung mit Fischaugen festgestellt.



5



"Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Acrylund Methacrylsäureestern, sowie deren Verwendung"

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten auf Basis von (Meth)acrylsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die Polymerisation hochsiedende Alkohole mit 8 bis 40, insbesondere 10 bis 36, Kohlenstoffatomen und 1 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Hydroxylgruppen verwendet und der gesamte Ansatz neben den hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmittel 15 bis 85 %, insbesondere 30 bis 75 %, auf den Gesamtansatz an polymerisierbarer Substanz enthalten soll.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die Polymerisation durch Radikalbildner ausgelöst wird.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerbestandteile bis zu etwa 15 % an weiteren Comonomeren enthalten.

- 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente der (Meth)acrylsäureester im Durchschnitt 1 bis 16, insbesondere 2 bis 10, Kohlenstoffatome, enthält.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als (Meth)acrylsäureester solche ver-

wendet, deren Alkoholkomponente aliphatisch beziehungsweise cycloaliphatisch ist.

6. Verwendung der Polymerisatlösungen, hergestellt nach den Ansprüchen 1 bis 4, als Lackhilfsmittel in einer Menge von 0,2 bis 5 Gewichtsprozent der Polymerisatlösung, bezogen auf den fertigen Lack.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

11) Veröffentlichungsnummer:

0 026 875

A3

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 80105720.9

(22) Anmeldetag: 24.09.80

(5) Int. Cl.³: **C** 08 **F** 20/12 C 08 **F** 2/06, C 09 D 7/06

30 Priorität: 03.10.79 DE 2940042

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.04.81 Patentblatt 81/15

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 30.12.81

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE (71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien -Patentabteilung- Postfach 1100 Henkelstrasse 67 D-4000 Düsseldorf 1(DE)

12 Erfinder: Eschwey, Helmut, Dr. Landrat-Ackermann-Strasse 28 D-6120 Michelstadt-Odenwald(DE)

(72) Erfinder: Wegemund, Bernd, Dr. Händelweg 3 D-5657 Haan/Rhid.(DE)

(72) Erfinder: Gress, Wolfgang Westfalenweg 247 D-5600 Wuppertal-Elberfeld(DE)

😣 Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Acryl- u. (Meth)-acrylsäureestern sowie deren Verwendung.

57) Als Lösungsmittel für die Polymerisation von (Meth)acrylsäureestern werden hochsiedende Alkohole mit 8 bis 40 (10 bis 36) C-Atomen und 1 bis 6 (1 bis 4) Hydroxylgruppen verwendet, zum Beispiel Guerbetalkohole, Fettalkohol (C68), Bis(hydroxymethyl)octadecanol (C20), Hydroxymethyloctadecanol (C19). Der Gesamtansatz enthält neben dem Lösungsmittel 15 bis 85 (30 bis 75) Gewichtsprozent an polymerisierbarer Substanz. Die anfallenden Produkte werden unter anderem als Lackhilfsmittel, zum Beispiel für Polyurethan- oder Epoxidlacke, Acrylat- und Alkydharze oder PVC-Lacke, zur Verbesserung der Verlaufseigenschaft von Lacken eingesetzt.

Es ist kein negativer Einfluß der Lösungsmittel auf fertigen Überzügen festzustellen. Die Lösungsmittel werden zum Teil als Reaktivverdünner in den Lackfilm eingebaut.

0026875

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5720

Europäisches

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

		GIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen maßgeblichen Teile	ts mit Angabe, soweit erforderlich, der	betrifft Anspruch	ANNIEDONG WILL CL.)
		42 (D. RHUM et al.) Spalte 4, Zeilen 5-	-5	C 08 F 20/12 2/06 C 09 D 7/06
	DE - A - 2 703 3 * Anspruch; Se Seite 15, Ze	ite 14, Zeile 20 -	- 5	
A	FR - A - 2 322 8	 99 (W.R. GRACE &		RECHERCHIERTE
	* Anspruch 1 * & DE = A = 2 638	122		SACHGEBIETE (Int. Cl 2)
	- 25 - 11 - 2 030			C 08 F 20/10- 20/18 2/06 C 09 D 7/06
				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur
				T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Grunden angeführtes Dokument
4		richt wurde für alle Patentansprüche erstel	lt.	 &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
lecherche		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
PA form 1	Den Haag	01-10-1981		VAN HUMBEECK